

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ.

О. В. Урецкая

*Гомельский государственный технический университет
имени П. О. Сухого, Беларусь*

Научный руководитель Е. Н. Подденежный

Золь-гель процессы в химии, связанные с получением и изучением стеклообразных материалов, обладающих новыми и улучшенными оптическими, лазерными и люминесцентными свойствами в настоящее время привлекают повышенное внимание исследователей в быстро развивающихся областях науки и техники – оптоэлектронике, информатике, лазерной технике [1].

Введение в стекломатрицы наночастиц оксидов переходных металлов и редкоземельных элементов позволяет формировать люминесцентные и лазерные материалы нового типа, обладающие уникальными оптическими характеристиками [2].

Одной из проблем золь-гель синтеза оптических сред является нежелательное взаимодействие легирующих компонентов между собой и с гелеобразующими агентами, в частности, с аммиаком, что приводит в ряде случаев к выпадению осадков в коллоидной системе и кристаллизации аморфной матрицы. Решением этого могут служить принципиально новые идеи применения в процессе золь-гель синтеза пирогенных кремнеземов (аэросилов), содержащих наноразмерные частицы оксидов переходных и редкоземельных элементов [3].

Основной целью исследований является получение стеклокристаллических материалов принципиально нового типа, сформированных золь-гель методом на основе аморфного оксида кремния и модифицированных наночастицами оксидов двух и трех видов переходных и редкоземельных элементов (CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2).

Золь-гель процесс в данном случае – краткое обозначение трансформации коллоидно-кремнеземной системы при фазовых переходах золь \rightarrow гель \rightarrow монолитное твердое тело, в результате которого образуются стеклообразный материал – пористый, монолитный или композиционный. Золь-гель технология – технология получе-

ния пористых или монолитных химических продуктов (стекло, ксерогелей, порошков, пленок или волокон), в частности, на основе коллоидных кремнезёмов. «Классический» вариант алкоксидного золь-гель процесса, предложенный С. Сакка в 1985 г. заключается в формировании золя из ТЭОСа путем его гидролиза и поликонденсации получаемых мономеров кремниевой кислоты в условиях кислотного катализа, гелеобразования, сушки геля и, наконец, его спекания до состояния прозрачного стеклообразного материала (гельного кварцевого стекла). Этапы «классического» золь-гель процесса содержат в себе ряд химических и физических процессов, формирующих базовую технологическую схему: смешивание исходных компонентов; гидролиз ТЭОС и поликонденсация; литье золь в формы; гелеобразование; созревание гелей; сушка гелей; спекание до стеклообразного состояния. Структурная схема модифицированного золь-гель процесса синтеза стеклообразных материалов приведена на рис. 1.

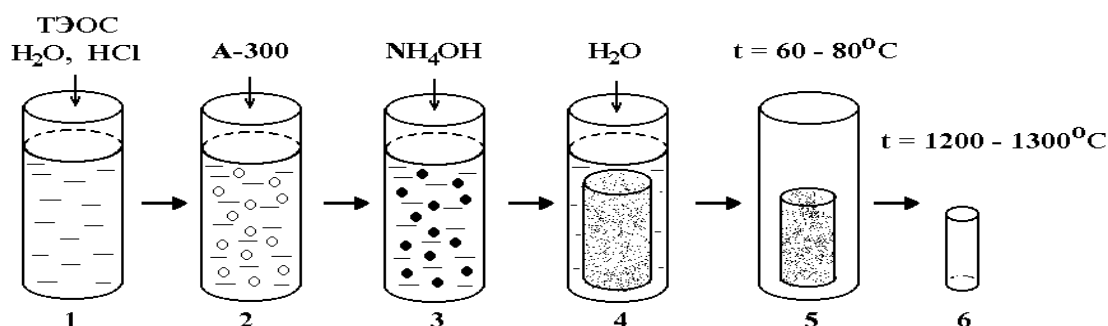


Рис. 1. Структурная схема модифицированного золь-гель процесса:
1 – гидролиз ТЭОС; 2 – диспергирование аэросила; 3 – гелеобразование;
4 – созревание и промывка геля; 5 – сушка геля; 6 – термообработка
и спекание заготовки [1]

Экспериментальная часть. Золи готовили смешиванием гидролизата ТЭОС, получаемого при интенсивном перемешивании ТЭОС в присутствии 0,1н HCl в качестве катализатора, и водной дисперсией аэросилов А-380 и модифицированного. В настоящей работе были использованы аэросилы, модифицированные оксидами циркония и церия. Полученный золь подвергали диспергированию при интенсивном механическом перемешивании с УЗ-активацией. Для получения стеклообразных образцов проводили нейтрализацию золь растворами 0,1н NH_4OH до $\text{pH} = 5,5\text{--}6,5$. Золи выливали в литьевые формы для гелеобразования. Созревание гелей проводили в синерезисной жидкости при комнатной температуре. В качестве заливочной среды использовали бидистиллированную воду. Сушку формованных гелей проводили в сушильном шкафу при температуре 60 °C непосредственно в литьевых формах в течение 12 суток, измеряя диаметр и массу образцов. Из рассмотрения кривых потери массы и усадки гелей (рис. 3, 4) следует основной вывод, что величина скорости сушки в значительной степени изменяется со временем.

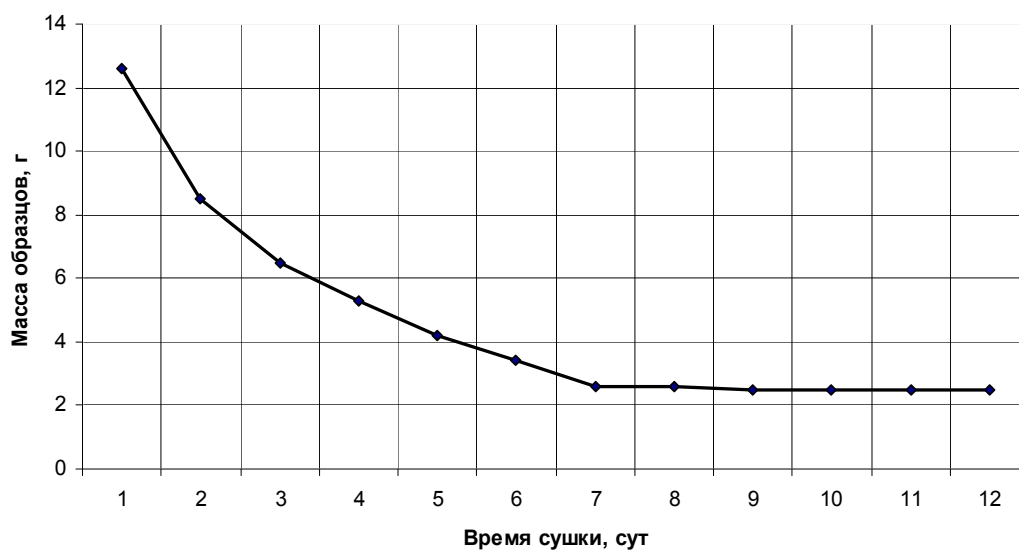


Рис. 2. Кинетика сушки образцов гелей в стационарных условиях (потеря массы)

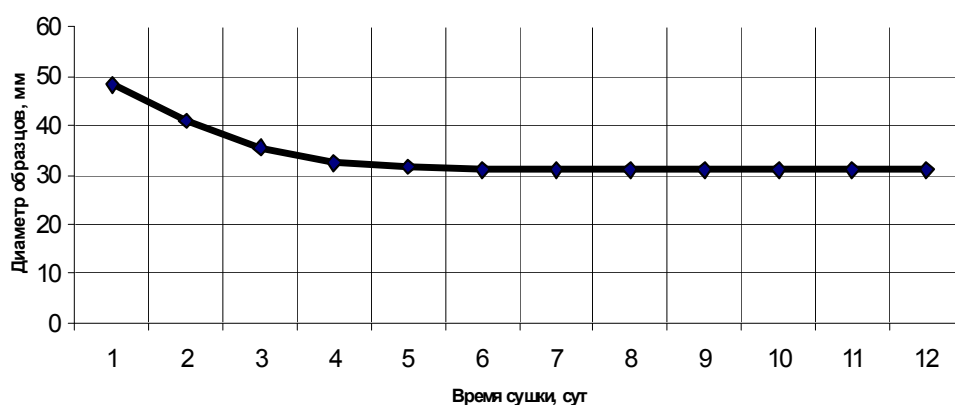


Рис. 3. Кинетика сушки образцов гелей в стационарных условиях (усадка гелей)

На кривых зависимости изменения массы дисковых образцов от продолжительности процесса дегидратации (при 60 °С) можно выделить три участка: 1 – период быстрого падения массы, который сопровождается равномерным уменьшением поперечного размера; 2 – переходная зона и 3 – период медленного уменьшения массы. Причем надо отметить, что после завершения 1-го периода уменьшения массы образца, линейные размеры его практически не меняются. То есть в начальной стадии сушки скорость испарения жидкости из тела геля постоянна и совпадает со скоростью изменения линейных размеров, т. е. скоростью сжатия пористой структуры. Жидкость заполняет поры геля полностью и объемная усадка геля равна объему испарившейся жидкости. По мере усадки геля и продолжающих проходить в нем процессов созревания, прочность и твердость его растет. В переходном периоде начинается уход менисков жидкости вглубь геля и транспорт ее к поверхности осуществляется за счет течения по поверхности пор. В это время происходит незначительная усадка за счет процессов поликонденсации и упрочнения стенок пор. В третьем пе-

рию транспорта к поверхности и удаление жидкости осуществляется за счет процессов испарения и диффузии пара по поверхности пор. В этот период линейные размеры гелей не изменяются, а потеря массы становится незначительной. Самым критическим периодом является переходный период, когда силам капиллярного давления ΔP должны противостоять упрочненные стенки кремнекислородного каркаса.

Ксерогели спекали в муфельной печи на воздухе при температуре 200 (скорость подъема 200 °C/ч) в течение 60 мин, при температурах 600, 1150 (скорость подъема 300 °C/ч) в течение 60 мин, 30 мин.

Заключение.

1. Проведены эксперименты по получению чистых и легированных оксидами серия и циркония золь-гель матрицы;
2. Изучена кинетика сушки и усадки образцов в стационарных условиях;
3. На основе изученной усадки и потери массы образцов построены кинетические зависимости для образцов;
4. Дальнейшая работа будет направлена на получение трех компонентных систем: $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3$; $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$

Литература

11. Подденежный, Е. Н. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла / Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого. – 2002. – 210 с.
12. Подденежный, Е. Н. Наноструктурная стеклокерамика с оптически активными компонентами, формируемая золь-гель методом / Е. Н. Подденежный [и др.] // Респ. межвед. сб. науч. тр. «Порошковая металлургия» / под ред. П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2006. – Вып. 29. – С. 150–156.
13. Подденежный, Е. Н. Композиты, содержащие наноразмерные частицы оксидов титана и хрома, формируемые золь-гель методом / Е. Н. Подденежный [и др.] // Вестн. ГГТУ им. П. О. Сухого. – 2006. – № 2. – С. 25–30.